



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

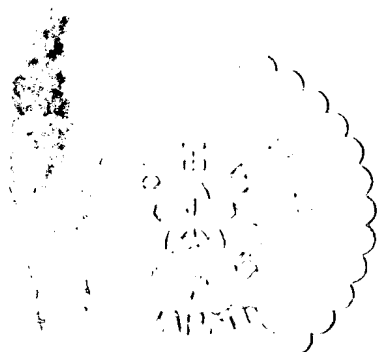
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 6 0 1 9 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 3 6 0 1 9 2 ]

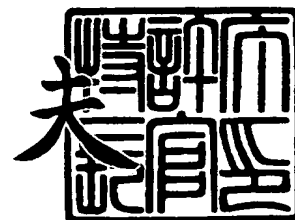
出 願 人                      富 士 通 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 0340820  
【提出日】 平成15年10月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/88  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社  
                                内  
    【氏名】 大和田 保  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社  
                                内  
    【氏名】 福山 俊一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社  
                                内  
    【氏名】 綿谷 宏文  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社  
                                内  
    【氏名】 井上 健剛  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社  
                                内  
    【氏名】 清水 敦男  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005223  
    【氏名又は名称】 富士通株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100091340  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 敬四郎  
    【電話番号】 03-3832-8095  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100105887  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 来山 幹雄  
    【電話番号】 03-3832-8095  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-315900  
    【出願日】 平成14年10月30日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 009852  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9705794

【包括委任状番号】 0109607

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

水素を含み、炭素含有量が約 18 at % 以上であり、比誘電率が約 3.1 以下であるシリコンオキシカーバイド。

**【請求項 2】**

前記炭素含有量が約 25 at % 以下である請求項 1 記載のシリコンオキシカーバイド。

**【請求項 3】**

水素含有量が 30 at % 以下であり、比誘電率が約 3.1 以下であるシリコンオキシカーバイド。

**【請求項 4】**

下地を準備する工程と、

ソースガスとして、テトラメチルシクロテトラシロキサン、炭酸ガス、炭酸ガスの流量に対して 3 % 以下の流量の酸素を用い、前記下地上に気相成長でシリコンオキシカーバイド層を成長する工程と、  
を含むシリコンオキシカーバイド層を成長する方法。

**【請求項 5】**

前記酸素の流量が 0 % である請求項 4 記載のシリコンオキシカーバイド層を成長する方法。

**【請求項 6】**

半導体基板と、

半導体基板上方に形成された銅配線と、

銅配線を覆うシリコンカーバイド層と、

シリコンカーバイド層を覆い、水素を含み、炭素含有量が 17 at % 以上、または水素含有量が 30 at % 以下であり、比誘電率が約 3.1 以下である第 1 のシリコンオキシカーバイド層と、

を有する半導体装置。

**【請求項 7】**

半導体基板と、半導体基板上方に形成された銅配線と、銅配線を覆うシリコンカーバイド層とを有する下地構造を準備する工程と、

前記下地構造上に、ソースガスとして、テトラメチルシクロテトラシロキサン、炭酸ガス、炭酸ガスの流量に対して 3 % 以下の流量の酸素を用い、気相成長でシリコンオキシカーバイド層を成長する工程と、  
を含む半導体装置の製造方法。

**【請求項 8】**

前記酸素の流量が 0 % である請求項 7 又は 8 記載の半導体装置の製造方法。

**【請求項 9】**

前記シリコンオキシカーバイド層を成長する工程に続いて、CO<sub>2</sub> プラズマで表面を軽く酸化する工程を含む請求項 7 記載の半導体装置の製造方法。

**【請求項 10】**

半導体基板と、半導体基板上方に形成された銅配線と、銅配線を覆うシリコンカーバイド層とを有する下地構造を準備する工程と、

前記下地構造のシリコンカーバイド層表面を、O<sub>2</sub> より分子量が大きく、酸素を含む酸化性ガスのプラズマで親水化处理する工程と、

親水化处理したシリコンカーバイド層表面上に、酸化シリコンより比誘電率の小さい低誘電率絶縁層を形成する工程と、  
を含む半導体装置の製造方法。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】**シリコンオキシカーバイド、シリコンオキシカーバイド層の成長方法、半導体装置、および半導体装置の製造方法

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、比誘電率の低い低誘電率絶縁体、低誘電率絶縁体層の成長方法、低誘電率絶縁体層を用いた半導体装置、および低誘電率絶縁体層を用いた半導体装置の製造方法に関し、特に多層配線を有する半導体集積回路に用いるのに適した低誘電率絶縁体、低誘電率絶縁体層の成長方法、およびそれを用いた多層配線を有する半導体装置とその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

半導体集積回路装置の高集積化に伴い、集積回路装置の配線規模は世代ごとに増加する傾向にある。配線規模の増加と共に、配線層の層数も増加し、多層配線が採用される。高集積化により、半導体集積回路装置における配線間隔は狭くなる。

**【0003】**

配線間隔は、下層配線で最も狭く、上層に向うに従い広がる傾向を持つ。下層配線は信号を伝播する配線が多く、上層配線は電源配線が多くなる。これらの特性の差から多層配線に要求される条件は、全て同一ではない。

**【0004】**

配線における信号の伝播速度は、配線抵抗と配線間の寄生容量に支配される。高速動作のためには、配線の抵抗を低減し、配線の寄生容量を低減することが望まれる。

配線の低抵抗化のため、A l 配線に代え、C u 配線が用いられるようになった。しかし、C u より低い抵抗率を持つ配線材料を用いることは困難である。配線の低抵抗化が限界に近づくと、高速動作化のためには配線の寄生容量を減少させることが必要となる。なお、C u 配線を用いた場合、C u の酸化防止、拡散防止等のため、C u 配線を覆って、S i N や、S i C 等の拡散防止膜が用いられる。

**【0005】**

配線間隔が狭くなると、同じ配線厚では配線間の寄生容量は増大する。配線間隔が  $1\ \mu\text{m}$  以上のデバイスにおいては、寄生容量によるデバイス動作速度への影響は少なかった。配線間隔が  $0.5\ \mu\text{m}$  以下では、寄生容量によるデバイス動作速度への影響が大きくなる。今後配線間隔が  $0.2\ \mu\text{m}$  以下になると寄生容量がデバイス動作速度に大きく影響することが予想される。

**【0006】**

配線厚を薄くして、配線が対向する面積を小さくすれば、配線間の寄生容量は低減できる。しかし、配線厚を薄くすると、配線抵抗の上昇を招き、全体として高速化には繋がらない。

**【0007】**

配線の寄生容量を低減するためには、配線間の絶縁層の低誘電率化が最も有効な手段となる。比誘電率約 4.1 の酸化シリコン (U S G) や、P ドープ酸化シリコン (P S G)、B、P ドープの酸化シリコン (B P S G) に代って、より低い比誘電率を有する絶縁材料が用いられるようになった。

**【0008】**

極めて低い比誘電率を有する有機絶縁物 (登録商標 S i L K、登録商標 F L A R E 等) や、多孔性酸化シリコン等の多孔性材料が用いられるようになった。これらの材料は、酸化シリコンと較べて大きく異なる物性を有し、多層配線の全層間絶縁層に用いることは強度、信頼性等の点から困難である。そこで、これらの材料は、主に下層配線に用いられている。

**【0009】**

低比誘電率の他の絶縁材料としてシリコンオキシカーバイド (S i O C) が注目されて

いる。登録商標 CORAL と呼ばれるノベラス (Novellus) 社より入手可能な気相成長シリコンオキシカーバイドは、ソースガスとしてテトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)、酸素 ( $O_2$ )、炭酸ガス ( $CO_2$ ) を用い、流量  $TMCTS : O_2 : CO_2 = 5 : 250 : 5000$  (ml/min, sccm)、ガス圧 4 torr、HF (13.56 MHz) 電力 600 W、LF (1 MHz 以下) 電力 400 W でプラズマ促進 CVD を行うことにより堆積速度約  $1000 \sim 1200$  nm/min で形成される。

#### 【0010】

この CORAL と呼ばれる絶縁材料は、Si-O-C を主骨格とし、比誘電率約 2.9 であり、酸化シリコンよりも大幅に低い比誘電率を有する。多層配線用の層間絶縁層材料として有望な絶縁材料である。

#### 【0011】

シリコンオキシカーバイド層をハードマスク層の一部に用い、その後低い誘電率を有する層間絶縁膜の一部として、そのまま残す提案もある (特許文献 1)。

低比誘電率材料は、一般的に、たとえば Cu の拡散防止膜として形成された下地との密着性が低い。密着性が低い層間絶縁膜を用い、配線層数を増加すると、下地層との界面で膜剥がれが生じる。

#### 【0012】

多層配線においては、異なる熱膨張係数を有する複数の低誘電率絶縁層の積層を用いることが望まれる。低比誘電率の材料は、一般的に密度が低く、機械的強度が低い傾向を有する。絶縁層間での熱膨張係数のミスマッチが存在すると、界面で大きなストレスが発生し、低比誘電率の絶縁層にクラックが生じる。

#### 【0013】

【特許文献 1】特開 2003-218109 号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0014】

本発明の目的は、多層配線の層間絶縁層の膜剥れや、クラックを防止することである。

本発明の他の目的は、半導体装置の多層配線に用いるのに適した誘電率の低い絶縁材料を提供することである。

#### 【0015】

本発明の他の目的は、下地上に低誘電率絶縁体層を成長する方法を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、低誘電率の絶縁材料を用いた多層配線を有し、信頼性の高い半導体装置およびその製造方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0016】

本発明の 1 観点によれば、水素を含み、炭素含有量が約 18 at % 以上であり、比誘電率が約 3.1 以下であるシリコンオキシカーバイドが提供される。

本発明の他の観点によれば、水素含有量が 30 at % 以下であり、比誘電率が約 3.1 以下であるシリコンオキシカーバイドが提供される。

#### 【0017】

本発明のさらに他の観点によれば、下地を準備する工程と、ソースガスとして、テトラメチルシクロテトラシロキサン、炭酸ガス、炭酸ガスの流量に対して 3 % 以下の流量の酸素を用い、前記下地上に気相成長でシリコンオキシカーバイド層を成長する工程と、を含むシリコンオキシカーバイド層を成長する方法が提供される。

#### 【0018】

本発明の他の観点によれば、半導体基板と、半導体基板上方に形成された銅配線と、銅配線を覆うシリコンカーバイド層と、シリコンカーバイド層を覆い、水素を含み、炭素含有量が 17 at % 以上、または水素含有量が 30 at % 以下であり、比誘電率が約 3.1 以下である第 1 のシリコンオキシカーバイド層と、を有する半導体装置が提供される。

## 【0019】

本発明のさらに他の観点によれば、半導体基板と、半導体基板上方に形成された銅配線と、銅配線を覆うシリコンカーバイド層とを有する下地構造を準備する工程と、前記下地構造上に、ソースガスとして、テトラメチルシクロテトラシロキサン、炭酸ガス、炭酸ガスの流量に対して3%以下の流量の酸素を用い、気相成長でシリコンオキシカーバイド層を成長する工程と、を含む半導体装置の製造方法が提供される。

## 【0020】

本発明のさらに他の観点によれば、半導体基板と、半導体基板上方に形成された銅配線と、銅配線を覆うシリコンカーバイド層とを有する下地構造を準備する工程と、前記下地構造のシリコンカーバイド層表面を、 $O_2$ より分子量が大きく、酸素を含む弱酸化性ガスのプラズマで親水化处理する工程と、親水化处理したシリコンカーバイド層表面上に、酸化シリコンより比誘電率の小さい低誘電率絶縁層を形成する工程と、を含む半導体装置の製造方法が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0021】

新規な特性を有するSiOCを得ることができる。このSiOCをSiC層の上に成膜すると、密着性を改善することができる。又、物理的強度を増加し、クラック等を防止することも可能である。これらを採用することにより信頼性高く、高性能の半導体装置を提供することができる。

## 【0022】

SiC層の表面をさらに親水性に変換することができる。親水性化处理したSiC層表面上には、従来の構成によるSiOC層を密着性を向上させた状態で成膜することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

以下、図面を参照して、本発明者等の行った実験とその結果、本発明の実施例を説明する。

ノベラス (Novellus) 社より入手可能である気相成長のシリコンオキシカーバイド (登録商標CORAL) 膜は、比誘電率が約2.9と低いが、SiC層等との密着性が弱く、硬度、弾性定数等の物理的強度が不足する傾向がある。

## 【0024】

本発明者等は、新たなCVDの条件を開発することにより、気相成長するシリコンオキシカーバイド膜の密着性を向上させ、物理的強度を増加させる試みを行った。以下、従来の気相成長シリコンオキシカーバイド膜をCORALと呼び、本発明者等が開発した気相成長シリコンオキシカーバイド膜をTORAL乃至新SiOCと呼ぶ。TORAL、新SiOCもSi-O-Cを主骨格とすると考えられる。

## 【0025】

図1(A)は、CORAL膜とTORAL膜との成長パラメータを示す表である。CORALは、ソースガスとして前述のようにTMCTSを5ml/min、 $O_2$ ガスを250sccm、 $CO_2$ ガスを5000sccm流し、圧力4torrの下、HF電力600W、LF電力400Wで成長する。

## 【0026】

本発明者等は、堆積速度を減少させることにより物理的強度を向上させることができないかを試みた。堆積速度を減少させるため、ソースガスであるTMCTSの流量を1ml/minと1/5に減少させ、HF電力を300W、LF電力を200Wと半減させた。堆積膜の特性を調整するため、 $O_2$ ガスの流量をCORALより減少させ、0~200sccmの範囲で変化させた。 $O_2$ 流量は、0、50、80、100、120、150、200(sccm)に設定した。

## 【0027】

TORALの堆積速度は、300~350nm/minとCORALの堆積速度と比べ

、約  $1/4 \sim 1/3$  に減少した。TORAL の密度は、約  $1.6 \sim 1.7$  と、CORAL の密度約  $1.4$  に比べ、明確に増大した。

#### 【0028】

図1 (B)、(C) は、このように堆積したTORAL膜の物理定数を示すグラフである。

図1 (B) は、酸素流量に対する硬度 (hardness) 及び弾性定数 (modulus) の変化を示すグラフである。図中横軸が酸素流量を単位  $\text{sccm}$  で示し、縦軸が硬度を単位  $\text{GPa}$  で、弾性定数を単位  $\text{GPa}$  で示す。実線で結んだ測定点が硬度のデータであり、破線で結んだ測定点が弾性定数のデータである。なお、白丸は比較のためのCORALの硬度及び弾性定数を示す。CORALに対しては、横軸は意味を有さない (酸素流量は  $250 \text{sccm}$  で固定)。

#### 【0029】

図から明らかなように、 $\text{O}_2$  流量  $100, 120 (\text{sccm})$  で若干の変化があるが、ほぼ $\text{O}_2$  流量によらず、一定の硬度、弾性定数を示している。CORALの硬度約  $2 \text{GPa}$  に対し、TORALの硬度は約  $3 \text{GPa}$  に増大している。弾性定数も、CORALの約  $1.3 \text{GPa}$  に対し、TORALでは約  $2.0 \text{GPa}$  に増大している。このように、TORALは、CORALに対し、大幅に物理的強度が増大している。従って、クラックの発生が減少することが期待される。ソースガスであるTMCTSおよび酸素の減量が、堆積速度の減少に有効であり、物理的強度の向上に有効であると考えられる。

#### 【0030】

物理的強度の酸素流量依存性は少ない。物理的強度の観点からは、酸素流量はいくら減じてもよいと考えられる。

図1 (C) は、酸素流量の変化に対する比誘電率の変化を示すグラフである。横軸が酸素流量を  $\text{sccm}$  で示し、縦軸が比誘電率を示す。図から明らかなように、酸素流量を減少させるに従って、比誘電率は減少している。酸素流量  $100 \text{sccm}$  より上で、特に  $150 \text{sccm}$  より上で、比誘電率の増加が著しい。比誘電率を低く抑えるためには酸素流量は  $150 \text{sccm}$  ( $\text{CO}_2$  ガスの流量の  $3\%$ ) 以下、特に  $100 \text{sccm}$  ( $\text{CO}_2$  ガスの流量の  $2\%$ ) 以下とするのが好ましい。

#### 【0031】

現在開発中のデバイスにおいて、容量設計値を満足するためには、比誘電率が  $3.1$  以下である必要がある。この条件を満たすTORALは、酸素流量  $50 \text{sccm}$  及び酸素流量  $0$  のサンプルである。比誘電率を約  $3.1$  以下とするには、酸素流量を  $50 \text{sccm}$  ( $\text{CO}_2$  ガスの流量の  $1\%$ ) 以下とするのが好ましい。これらのサンプルの比誘電率は、CORALの比誘電率約  $2.9$  とほぼ同等又は若干の上昇である。硬度及び弾性定数は、図1 (B) に示したように、CORALの値と比べ大幅な増加が得られる。

#### 【0032】

図2 (A) は、ラザフォード後方散乱等で調べた膜の組成を示す。測定誤差は、 $\pm 2\%$  近くある。平均化によって精度を上げて  $\pm 1\%$  の誤差はあろう。TORALのサンプルは、酸素流量  $0, 50, 150 (\text{sccm})$  のものを調べた。比較のため、CORAL及びノベラス社から入手可能なシリコンカーバイド (SiC) であるESL3も測定した。気相成長したシリコンカーバイド膜は、Si、Cの他、かなりの量のH及びOを含んでいる。シリコンカーバイドであるので、主骨格はSi-Cであり、HやOはその外側に何らかの形態で結合しているのであろう。

#### 【0033】

シリコンオキシカーバイド膜であるCORALは、ESL3に対し、酸素の組成が明らかに増大し、他の成分は減少している。シリコンオキシカーバイドは、Si-O-Cの主骨格を有すると考えられる。なお、シリコンカーバイド (ESL3) はSi、O、Cをそれぞれ約  $20\%$  含んでいてもSi-O-C骨格は実質的には有さないであろう。TORALの組成は、CORALの組成と比べると、Siが増加し、Oが少なくとも若干増加し、Hは減少している。酸素流量  $50 \text{sccm}$  以下のTORALにおいては、CORALと較



べ、炭素 (C) が約 2 at % 以上多く、水素 (H) が約 12 at % 少ない。

#### 【0034】

カーボン (C) の組成は、TORAL においては、酸素流量の減少と共に増加している。C 含有量の増加は、CO<sub>2</sub> の影響が増加していると考えられることもできよう。比誘電率約 3.1 以下を実現するためには酸素流量を 50 sccm 以下にすることが望まれることと併せて考えれば、カーボン (C) の組成は約 18 at % 以上 (または 17 at % 以上) が好ましい。本実験結果によれば、C 組成は約 18 ~ 21 at % (17 ~ 22 at %) が好ましい。C 組成が多いほど比誘電率が小さくなることが期待されるが、Si より C が明らかに多い状態は、物性上問題が生じ得ると考えられ、約 25 at % 以下 (26 at % 以下) が好ましいであろう。

#### 【0035】

水素 (H) の組成は、約 20 at % 以下 (21 at % 以下) であり、CORAL の約 32 at % と較べて大幅に少ない。水素は、シリコンオキシカーバイドにとって必要な元素ではなく、原料として TMCTS を用いるために付随的に入ってしまう成分である。さらに、水素は Si や C や O のボンドをターミネートして、クロスリンクを減少させる機能を有すると考えられる。従って水素の組成は少ないほど好ましいと考えられる。酸素を 150 sccm 流しても、水素組成は約 11 at % 存在するので、酸素流量を 50 sccm 以下にした時、水素組成を約 11 at % 以下にすることは困難であろう。

#### 【0036】

図 2 (B) は、CORAL 膜と TORAL 膜の赤外吸収スペクトルを示す。横軸が波数を cm<sup>-1</sup> で示し、縦軸が吸収を示す。波数 2200 ~ 2300 cm<sup>-1</sup> 付近の Si-H に起因すると考えられる吸収が、CORAL では明らかに認められるのに対し、TORAL ではほとんど認められない程度まで減少している。波数 3000 cm<sup>-1</sup> 付近の C-H に起因する吸収は、CORAL と較べて、TORAL において減少している。Si-H、C-H が減少することは、ターミネートされたボンドの減少、架橋密度 (クロスリンク) の増加を示していると考えられる。クロスリンクが増大すれば、硬度、弾性定数などの物理的強度が増加することが期待される。組成に於ける、C の増加、H の減少はこの期待に符合する。

#### 【0037】

銅の拡散防止膜として用いられる SiC は、厳密には親水性であるが、撥水性 (疎水性) に近い表面を有する。シリコンオキシカーバイド膜をシリコンカーバイド膜で挟んだ SiC/SiOC/SiC 構造を作成し、セバスチャン試験器でスタッドプル (stud pull) 試験を行なった。

#### 【0038】

図 3 は、スタッドプル試験の結果を示すグラフである。縦軸はスタッドプル試験の強度を MPa で示す。サンプル c は、従来の CORAL を SiC 層で挟んだサンプルである。サンプル s1 は、CORAL に代え、TORAL を SiC 層で挟んだサンプルである。密着力は明らかに向上していることが分る。又、CORAL のサンプルでは、下地の SiC/CORAL 界面での剥離が多いのに対し、TORAL のサンプルでは界面の剥離はなかった。

#### 【0039】

サンプル s2 は、下側 SiC 層の上に HF 電力 90 W で TORAL 層 50 nm を形成し、その上に従来の CORAL 層を形成し、その上に SiC 層を形成したサンプルである。この場合、密着性は必ずしも向上しているとは言えない。

#### 【0040】

サンプル s3 は、サンプル s2 と同様の構成であるが、TORAL 層の成膜時の HF 電力を 90 W から 200 W に増加した場合を示す。密着性がかなり向上し、従来の CORAL と同等以上の密着性を有すると言える。密着性の向上には、TORAL 成膜時の HF 電力の増加が好ましいようである。

#### 【0041】

S i C層は撥水性に近い表面を有する。この撥水性に近い表面上にシリコンオキシカーバイド膜を形成した場合、密着性が低下することが考えられる。S i C層の表面をより親水性に変換できれば、密着性が向上するであろう。C O<sub>2</sub>プラズマで弱く酸化することにより、表面をより親水性にすることを試みた。C O<sub>2</sub>プラズマ処理は、マイクロ波励起のプラズマのダウンフロー処理で行い、C O<sub>2</sub>流量5000 s c c m、圧力4 t o r r、RF電力100 (90~200) W、処理時間5秒で行った。

#### 【0042】

図3におけるサンプルs4は、下側S i C層の表面をC O<sub>2</sub>プラズマで処理した（表面をより親水性に変換した）後、C O R A L層を堆積し、その上にS i C層を堆積したサンプルである。ほぼ70 M P a以上の強度が得られ、密着性は明らかに向上していると言える。この場合も、S i C / C O R A L界面での剥離はなかった。

#### 【0043】

図3の結果では、S i C表面をC O<sub>2</sub>プラズマで親水性処理した場合が、最も密着性が向上している。これは、下地であるS i C表面がより親水性に変化したためと考えられる。

#### 【0044】

C O<sub>2</sub>プラズマに代え、O<sub>2</sub>プラズマで処理した場合、密着性は逆に低下した。O<sub>2</sub>プラズマ処理の条件は、O<sub>2</sub>流量500 s c c m、圧力2 t o r r、電力200 W、時間2秒とした。

#### 【0045】

C O<sub>2</sub>処理をしないサンプルにおいては、スタッドプル試験の結果が55 M P aであったのに対し、C O<sub>2</sub>処理したサンプルのスタッドプル試験の結果の強度は70 M P a以上と、明らかに密着性の向上を示した。S i C / C O R A L界面での剥離がなかったのは前述の通りである。O<sub>2</sub>プラズマで処理したサンプルのスタッドプル試験の結果は45 M P aと密着性は低下した。S i C / C O R A L界面での剥離が主流であった。O<sub>2</sub>プラズマ処理においては、酸化が過度に生じ、表面の変質によりかえって密着性が劣化するものと考えられる。

#### 【0046】

酸化過度にならないプラズマ処理を行うためには、上述のマイクロ波励起プラズマのダウンフロー処理等が好適であろう。

T O R A L成膜時の酸素流量を、0~50 s c c mと少量にした時、チャンバ内ソースガスは、O<sub>2</sub>組成が減少して、相対的にC O<sub>2</sub>組成が増大している。ソースガスのプラズマがC O<sub>2</sub>プラズマに近づくと考えられる。T O R A L膜がS i C膜と高い密着性を示すことは、C O<sub>2</sub>プラズマ処理したS i C層とその上に成膜したC O R A L膜とが高い密着性を示すことと、符合するとも考えられる。酸素を含まず、C O<sub>2</sub>を含むガスのプラズマ、またはC O<sub>2</sub>流量に対し、酸素流量を低く制限したガスのプラズマが良好な結果を生じている。

#### 【0047】

これらの結果を考察すると、S i C等の撥水性に近い、または撥水性の表面を穏やかに酸化することが密着性向上に有効と考えられる。O<sub>2</sub>プラズマでは結果が悪く、C O<sub>2</sub>プラズマで結果が向上したことを考察すると、O<sub>2</sub>よりも分子量が大きく、酸素を含むガスのプラズマで表面処理を行うことが好ましいと考えられる。C O<sub>2</sub>の他、N O<sub>2</sub>等のガスを用いることが考えられる。

#### 【0048】

本発明者等は、さらにプラズマC V Dの条件を選択することにより、物理的強度を備え、かつ比誘電率の低いシリコンオキシカーバイド膜を形成する条件を研究した。

図10は、使用したプラズマC V D装置の構成を概略的に示す。下電極50は、8インチウエハを6枚載置するサセプタを兼ねる。サセプタは、各ウエハを搬送する搬送機構を備えている。下電極50に対向するように、6つの上電極51a、51b、51c、51d、51e、51fが配置され、6組の平行平板電極を構成している。これらがステージ

S0-S5を構成する。

#### 【0049】

各上電極は、高周波(HF)電源52a、52b...52fに接続されている。下電極50は、より低周波(LF)の高周波電源53に接続されている。上電極51は、供給ガスのシャワーヘッドを兼ねる。下電極50は、ヒータブロックを内蔵する。全ステージに高周波電力を供給する時は、全高周波電力が6等分されて各ステージに供給される。ステージを選択して高周波電力を供給することもできる。下電極50と、上電極51との間に高周波電圧を印加することにより、所定のウエハの上に、プラズマを発生させることができる。

#### 【0050】

搬入されたウエハは、先ず第1上電極51a下の第1ステージS0に配置され、処理を受ける。その後、第2ステージS1、第3ステージS2、第4ステージS3、第5ステージS4、第6ステージS5で順次処理を受け、その後外部へ搬出される。以下、各ステージで同一の処理を行ない、シリコンオキシカーバイド膜を作成した実験結果を示す。特に断らない限り、ガス供給量、高周波電力は、6ステージ分の総和である。

#### 【0051】

図11は、実験したサンプルの条件と得られた結果を示す。なお、膜厚の不均一性が大きかったサンプルの一部は除外している。ソースガスは、TMCTS:1ml/min、( $O_2$ :0sccm)、 $CO_2$ 5000sccmに固定した。チャンバ内圧力、上電極に印加する高周波電力HF、下電極に印加する高周波電力LFを変化させ、堆積速度及びウエハ内膜厚の不均一性、屈折率を測定した。膜厚の不均一性は、ウエハ内49点で膜厚測定を行い、平均値に対する最大値と最小値の差の1/2を%で表示した。複素屈折率( $n + i\kappa$ )の二乗が誘電率と等しい関係を有する。屈折率nを、誘電率と密接な関連を有する物理定数として測定した。但し、屈折率nは光の周波数で測定しており、電気的信号の周波数で測定する誘電率とは周波数が大幅に異なる。

#### 【0052】

サンプル1は、上述の酸素流量0のTOTALに相当する。HF電力、LF電力を同一とし、チャンバ内圧力を徐々に低下させた結果がサンプル1~4である。チャンバ内圧力を低下させると、堆積速度は徐々に低下している。圧力の低下と共に、ウエハ上に供給されるソースガスが減少することに対応していると考えられる。堆積速度の低下と共に、膜厚の不均一性は低下(均一性が向上)している。屈折率は、堆積速度の低下と共に徐々に増加している。

#### 【0053】

膜厚の均一性が比較的良好、屈折率の増加が余り大きくなく、プラズマの安定性もよい圧力3.5torrのサンプル3に着目し、硬度、ヤング率、比誘電率を測定した。なお、前述の実験結果により、サンプル1の硬度は3、ヤング率は約20GPa、比誘電率は約3.0である。サンプル3の硬度は約4.0に増加し、ヤング率も23.6に増加している。比誘電率は約3.0を保っている。従って、サンプル3は、サンプル1と比べ物理的強度が増加し、比誘電率は同一の値を保つ優れた低誘電率絶縁層と言える。以下、この新規なSiOCを、SiOC-Aと呼ぶ。

#### 【0054】

サンプル5~9は、圧力を3.5torrに固定し、HF電力、LF電力を増加させた時の結果を示す。HF電力、LF電力を共に増加させていくと、サンプル6を例外として、堆積速度は徐々に増加している。膜厚の不均一、屈折率には一定の規則性は見出せないようである。プラズマの安定性等も考慮し、サンプル6と9の物性値を測定した。サンプル6は、硬度3.5、ヤング率24.7、比誘電率3.2を有する。サンプル9は、硬度4.4、ヤング率30.1、比誘電率3.3を有する。硬度及びヤング率の物理的強度は前述のTOTALよりも優れているが、比誘電率が3.2以上となってしまう。低誘電率絶縁層としては用途が限られるであろう。単に高周波電力を増加させると、比誘電率が増加するであろうことが推察される。

## 【0055】

サンプル10～14は、チャンバ内圧力を3.5 torr、下電極に与えるLF電力を200Wに固定し、上電極に与えるHF電力のみを400Wから600Wに増加させた結果を示す。サンプル10が例外的に高い堆積速度、低い膜厚不均一を示すが、サンプル11～14は、HF電力の増加と共に徐々に増加する堆積速度を示している。膜厚の不均一はサンプル13、14において一段と低い。屈折率はHF電力の増加と共に低下する傾向が見られるようである。特にサンプル14において屈折率が低い。サンプル14の物理特性は、硬度3.6 GPa、ヤング率23.4 GPa、比誘電率3.2であった。硬度、ヤング率は高いが、比誘電率も高く、低誘電率絶縁層としての用途は限定される。

## 【0056】

サンプル15～18は、チャンバ内圧力を4.0 torrに固定し、HF電力、LF電力を変化させた結果を示す。サンプル15は、サンプル1と同一条件であるが、堆積速度は若干高く、膜厚の不均一は減少している。同一条件のプロセス内のばらつきを示すと考えられる。サンプル16～18は、上電極に与えるHF電力を600Wに固定し、下電極に与えるLF電力を0, 200, 400Wと変化させた結果である。サンプル16は、下電極に与えるLF電力を0とし、とした結果を示す。堆積速度が89と著しく減少している。サンプル16、17、18において、堆積速度がLF電力の増加と共に急激に増大し、膜厚の不均一は減少している。屈折率は堆積速度の増加と共に増大するようである。下電極に与えるLF電力が、成膜に大きな影響を与えることが判る。

## 【0057】

サンプル19～22は、チャンバ内圧力を4.5 torrに増大した場合を示す。サンプル19～21においては、下電極に与えるLF電力を200Wに固定し、上電極に与えるHF電力を600, 800, 900Wと増大させた場合を示す。上電極に与えるHF電力の増加と共に、堆積速度は増加している。サンプル20、21は、サンプル19と比べ膜厚の不均一がかなり減少している。屈折率は、サンプル19～21においてサンプル1～18よりも低い値を示している。膜厚の不均一も低く、プラズマの安定性にも優れたサンプル20の物性を測定すると、硬度2.0、ヤング率17.3、比誘電率2.85であった。硬度2.0はCORALとはほぼ同一であるが、ヤング率17.3はCORALよりも優れ、比誘電率2.85はCORALよりも低い。比誘電率が低く、ヤング率も改善されるため、種々の用途において低誘電率絶縁層として利用可能であろう。以下この新規なSiOCをSiOC-Bと呼ぶ。

## 【0058】

サンプル22は、サンプル21と比較して下電極に与えるLF電力を100W増大した場合である。堆積速度が大きく増加し、膜厚の均一性はよいが、屈折率は増加している。

サンプル23、24は、チャンバ内圧力をさらに5.0 torrと増加させ、下電極に与えるLF電力を200Wとした場合を示す。上電極に与えるHF電力は、1100W、1200Wとした。HF電力の増加と共に堆積速度は増加し、膜厚の不均一も増加するが、屈折率は徐々に低下している。

## 【0059】

ソースガスとして、酸素を供給せず、TMCTSとCO<sub>2</sub>を用い、比誘電率の低い絶縁層を形成できることが判明した。特に、サンプル3と20が比誘電率が低く、低誘電率絶縁層として優れている。但し、サンプル3においては、プラズマ状態が若干不安定であり、プラズマ消弧の際、流れているソースガスに起因すると見られるパーティクルがウエハ上に発生する。

## 【0060】

そこで、プラズマCVD工程に続き、CO<sub>2</sub>ガスのみを供給し、CO<sub>2</sub>プラズマを発生させ、プラズマCVDをCO<sub>2</sub>プラズマ処理に切り換えることによって、CVDを終了させると共にCVD膜表面を軽く酸化する工程を行なった。CO<sub>2</sub>プラズマ発生条件は、CO<sub>2</sub>流量5000 sccm、圧力1 torr、HF電力150Wである。サンプル3においては、直径20 cmのウエハ上に0.1 μmΦのパーティクルが数万個発生するが、プラズ

マ消弧時にCO<sub>2</sub> プラズマを発生させることにより、0.1 μmΦのパーティクル数は数100以下、良好な場合には100個程度まで減少させることができた。図10のプラズマCVD装置において、SiOC膜堆積を6段階に分けて行ったが、各ステージでSiOC膜堆積に続いてCO<sub>2</sub> プラズマ処理を行なった。

#### 【0061】

サンプル3をSiOC-Aとし、サンプル3と同一条件でプラズマ消弧時にCO<sub>2</sub> プラズマを発生させたサンプルをSiOC-A; POXとし、サンプル20をSiOC-Bとし、その組成を測定した。なお、組成の測定精度は±2 at %近い誤差を有する。

#### 【0062】

図12は、SiOC-A、SiOC-A: POX、SiOC-Bの組成をCORALの組成と共に示す表である。なお、比誘電率を併せて示す。SiOC-Aは、酸素流量0のTORALと同一の組成である。SiOC-Aに対してSiOC-Bは、炭素、シリコンがそれぞれ3 at %減少し、水素が7 at %増加している。酸素流量を減少していくときに見られたTORALの炭素組成依存性とは異なる現象が生じているようである。SiOC-Aと較べて、圧力を高く、HF電力を大幅に高くしているため、異なる現象が生じる可能性は否定できない。CORALと較べると、圧力、HF電力を高く、LF電力を低くしている。

#### 【0063】

SiOC-Aと比較した時、水素の増加によりクロスリンクが減少し、機械的強度が低下していると考えられる。但し、CORALと較べれば、水素組成は大幅に（約5 at %）少なく、炭素組成は約2 at %多い。炭素組成の測定値は17.8, 17.9の値であった。測定誤差を考慮すると、約18 at %以上（17 at %以上）の前述の好ましい範囲に入っている。CORALの炭素組成より1 at %以上多いといえる。機械的強度はCORALより高く、比誘電率は2.85とCORALよりも低い。

#### 【0064】

水素組成は、約27 at %でCORALの約32 at %より明らかに低い。CORALより優れた機械的強度に対応すると考えられる。水素組成約27 at %以下（28 at %以下）で機械的強度に優れ、比誘電率が約3.1以下のシリコンオキシカーバイドが実現されている。水素組成は約29 at %以下（30 at %以下）であれば、CORALより機械的強度に優れ、比誘電率が約3.1以下の低誘電率シリコンオキシカーバイドが実現可能であろう。

#### 【0065】

SiOC-A: POXは、SiOC-Aの成長後に図10に示す6ステージの各々で2秒間のCO<sub>2</sub> プラズマで表面処理を行ったものであり、組成はSiOC-Aとはほぼ同一と考えられる。測定した組成は、SiOC-Aから大きな変化を示しているが、大気中に取り出した後に酸化した表面に水分等が吸着する影響があろう。比誘電率は増加してしまうが、ウエハ表面上のパーティクル数の著しい減少が得られる。

#### 【0066】

図13は、SiOC-AとSiOC-Bの赤外吸収を、参照（CORAL）と比較して示すスペクトルである。横軸は波数をcm<sup>-1</sup>で示し、縦軸は吸収強度を示す。参照Refに比べ、C-Hの吸収を示す3000 cm<sup>-1</sup>近傍の吸収が減少している。同様、1270 cm<sup>-1</sup>付近のC-Hの吸収も減少している。逆に、1360 cm<sup>-1</sup>近傍のSi-CH<sub>2</sub>-Siの吸収は参照Refよりも増大している。この吸収スペクトルから参照Refと比べ、SiOC-A、SiOC-Bは、C-Hボンドが減少し、クロスリンクが増加していることが分かる。クロスリンクの増加により、物理的強度が増大すると考えられる。

#### 【0067】

以上の実験結果に基づき、半導体装置の多層配線を形成する実施例を以下に説明する。図4(A)、(B)、図5(C)、(D)は、本発明の実施例による半導体集積回路装置の製造方法を説明する断面図である。

## 【0068】

図4 (A) に示すように、シリコン基板100に素子分離領域、MOSトランジスタ等の素子構造等を形成した後、気相成長によりホスホシリケートガラス (PSG) 層11を基板温度600℃で約1.5  $\mu\text{m}$ 成膜する。化学機械研磨 (CMP) によりPSG層11表面を平坦化した後、表面にレジスト層を形成し、電極取り出し用の開口を有するレジストパターンを作成する。レジストパターンをマスクにPSG層11をエッチングし、下層の接続領域を露出するビア孔を形成し、その後レジストパターンを除去する。例えばTi等のバリア層を成膜した後、W層をCVD等により成膜し、電極取り出し用ビア孔を埋め込む。PSG層11表面上に堆積したW層等をCMPで除去し、タングステンプラグ12を形成する。

## 【0069】

タングステンプラグ12を覆うように、酸素遮蔽能を有するエッチストップ層であるSiC層14を厚さ約70nm、ノベラス社の登録商標ESL3を用いて成膜する。次に、上述のTORALであるシリコンオキシカーバイド (SiOC) 層15を厚さ550nm成膜する。SiC層14上に、密着性、物理的強度を向上したシリコンオキシカーバイド層15が形成される。

## 【0070】

SiOC層15表面上に、ミドルストップ層として機能するSiC層17をノベラス社の登録商標ESL2を用い、厚さ約30nm堆積し、その上に上述のTORALであるSiOC層18を厚さ約370nm成膜する。SiOC層18もSiC層17に対して密着性よく、向上した物理的強度を持って形成される。さらに表面にSiN膜等の反射防止膜ARC1等を形成する。

## 【0071】

反射防止膜ARC1の上に、ビア開口パターンを有するホトレジスト層PR1を形成する。このホトレジストパターンPR1をエッチングマスクとし、反射防止膜ARC1、SiOC層18、SiC層17、SiOC層15をエッチングする。

## 【0072】

図4 (B) に示すように、ホトレジストパターンPR1を除去し、新たに配線パターン用開口を有するホトレジスト層PR2を形成する。なお、先に形成したビア孔には、詰物Fを充填する。詰物Fは、例えば感光性を除去したレジスト材料である。配線パターン用開口を有するホトレジスト層PR2をエッチングマスクとし、反射防止膜ARC1、SiOC層18をエッチングする。その後、ホトレジストパターンPR2、詰物Fを除去し、露出したSiC層17及び14を選択的にエッチングする。このようにして、デュアルダマシン用凹部が形成される。

## 【0073】

図5 (C) に示すように、デュアルダマシン用凹部表面上に、先ずスパッタリングで厚さ約30nmのTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>バリア層19a、厚さ約30nmのCuシード層19bを形成する。Cu層19bは、メッキ用のシード層となる。Cu層19bの表面上に、Cu層19cをメッキで成膜する。このようにして、デュアルダマシン用凹部をCu配線で埋め込む。SiOC層 (反射防止膜ARC1を含む) 上方に堆積した不要なCu層等をCMPにより除去する。この時、反射防止膜ARC1をストップとして用いることもできる。CMPまたはエッチングにより反射防止膜ARC1も除去する。

## 【0074】

図5 (D) に示すように、形成したCu配線19を覆うように、厚さ約70nmのSiC層24を、ノベラス社登録商標ESL3を用いて形成する。このSiC層は、銅拡散防止膜の機能を有する。

## 【0075】

さらに、上層配線用の層間絶縁膜として、上述同様のTORALであるSiOC層25を厚さ約550nm形成し、その上にSiC層27を厚さ約30nm形成し、さらにTORALであるSiOC層28を厚さ約370nm形成する。SiOC層28表面上に反射

防止膜ARC2を形成し、絶縁積層構造を完成する。図4(A)、(B)、図5(C)の工程と同様の工程を行うことにより、層間絶縁膜24、25、27、28に埋め込んだデュアルダマシン配線を形成する。

#### 【0076】

必要に応じ、同様の工程を繰り返し、必要層数の配線層を形成する。さらに、酸化シリコン層を層間膜とし、その上にA1アルミパッドを形成する。このような構成により、例えば第2配線層として容量180fF/mmの配線を形成することができた。400℃、30分間の熱処理を5回繰り返し、膜剥がれの有無を測定した。膜剥がれは全く見られなかった。

#### 【0077】

SiC層の上に、従来のシリコンオキシカーバイド膜(ノベラス社、登録商標CORAL)を形成した場合、同じ膜厚で形成した多層配線では、熱サイクル試験において下地SiC層とCORAL層界面で剥がれが見られた。

#### 【0078】

なお、他の新規なシリコンオキシカーバイドを用いることもできる。

変形例として、シリコンオキシカーバイド層15、25として、厚さ350nmのSiOC-A層を用い、シリコンオキシカーバイド層18、28として、厚さ550nmのSiOC-A層を用いた。SiOC-Aの成膜条件は、TMCTS流量1ml/min、CO<sub>2</sub>流量5000sccm、圧力3.5torr、HF電力300W、LF電力200Wである。この構成においても、400℃、30分間の熱処理を5回繰り返した結果、膜剥がれは全くみられなかった。2層目配線層の容量は約180fF/mmであった。シリコンオキシカーバイド層をノベラス社のCORALで作成した場合、熱サイクル試験において下地SiC層との界面で剥がれが生じた。

#### 【0079】

SiOC-Aは、チャンバー内圧力が3.5torrと比較的低く、プラズマが不安定になりやすい。プラズマを消弧する際、パーティクルが発生しやすい。プラズマを消弧する際、ソースガスを停止し、CO<sub>2</sub>ガスを供給して、CO<sub>2</sub>プラズマを2秒発生させた後、焼弧するとパーティクルが防止できる。比誘電率が若干増加する可能性があるが、パーティクルを防止した絶縁層が形成できる。

#### 【0080】

1例として、上記変形例において、6分割したSiOC層形成の各SiOC-A成膜工程に続き、CO<sub>2</sub>流量:5000sccm、圧力1torr、HF電力150Wで発生させたCO<sub>2</sub>プラズマによる表面処理を消弧毎に2秒行った。すなわち、SiOC層15、18、25、28をSiOC-A:POXで形成した。この場合も、400℃、30分間の熱処理を5回繰り返した結果、膜剥がれは全くみられなかった。2層目配線層の容量測定を行った結果、約180fF/mmの容量であった。

#### 【0081】

SiOC-Bを用いることもできる。1例として、上記変形例において、シリコンオキシカーバイド層15、18、25、28として、TMCTS流量:1ml/min、CO<sub>2</sub>流量:5000sccm、圧力:4.5torr、HF電力:800W、LF電力:200WでSiOC-Bのシリコンカーバイド層を成膜した。2層目配線の容量測定を行った結果、約180fF/mmであった。400℃、30分間の熱処理を5回繰り返した結果、膜剥がれは全く見られなかった。

#### 【0082】

SiOC-Bは、チャンバ内圧力が比較的高く、プラズマが安定化でき、パーティクル発生を低減することができる。さらに、比誘電率を一層低くすることができ、配線間容量の減少に有効である。

#### 【0083】

上述の実施例においては、エッチストップ層(銅拡散防止膜)以外の層間絶縁膜をTORALによるシリコンオキシカーバイド層で形成した。TORAL層を中間層として他の

層と組み合わせて用いることも可能である。TORAL層としては、酸素流量50 sccm~0 sccmのシリコンオキシカーバイドを用いることができる。

#### 【0084】

図6 (A)、(B)は、本発明の他の実施例による半導体集積回路装置の配線形成工程を示す断面図である。

図6 (A)に示すように、シリコン基板10の上に、上述の実施例同様PSGによる層間絶縁膜11、下層配線12を形成する。下層配線12表面を覆うように、エッチストップ用のSiC層14を厚さ約50 nm、ノベラス社の登録商標ESL3を用いて成膜する。

#### 【0085】

SiC層14の上に、TORALであるSiOC層15xを厚さ約50 nm堆積する。このSiOC層15xは、上述のように下地SiC層との密着性が改善されている。TORALのSiOC層15xの上に、従来同様のCORALであるSiOC層15yを厚さ約500 nm成膜する。次に、ミドルストップとしてSiC層17を厚さ約30 nm、ノベラス社の登録商標ESL2を用いて成膜し、その上にTORALのSiOC層18xをライナとして厚さ約50 nm形成する。TORALのSiOC層18xの上に、CORALのSiOC層18yを厚さ約320 nm成膜する。SiOC層18yの上に、SiN等の反射防止膜ARC1を形成する。

#### 【0086】

その後、図4、図5に示す工程同様、ホトレジストマスク形成、エッチング工程を行いデュアルダマシン用凹部を形成する。

図6 (B)に示すように、デュアルダマシン用凹部にTa<sub>2</sub>N層、Cu層をスパッタリングし、その上にメッキCu層を形成し、CMPにより平坦化することにより、デュアルダマシン銅配線19を形成する。銅配線19を覆って、銅拡散防止層として、厚さ70 nmのSiC層24をノベラス社のESL3を用いて成膜する。

#### 【0087】

同様の工程を繰り返すことにより、所望層数の配線層を形成する。このような構成により、例えば2層目配線層の容量として、約180 fF/mmを得ることができた。

400℃、30分間の熱処理を5回繰り返し、膜剥がれが生じるか否かを観察した。膜剥がれは全く見られなかった。

#### 【0088】

TORALに代え、他の新規なSiOCを用いることもできる。SiOC層15x、18xとして、SiOC-Aにより、厚さ50 nmのシリコンオキシカーバイド層を形成した。多層配線に於ける2層目配線の容量測定を行った結果、約180 fF/mmの寄生容量であった。400℃、30分間の熱処理を5回繰り返した結果、膜剥がれは全く見られなかった。

#### 【0089】

従来のCORALによるSiOC層と、下地エッチストップ層であるSiC層との間にTORAL、またはSiOC-AによるSiOC層を介在させることにより、密着力を向上できることが分った。

#### 【0090】

上述の実施例においては、銅拡散防止機能を有するSiC層の撥水性に近い表面上に、TORALによるSiOC層を形成し、SiC層とSiOC層との間の密着性を向上させた多層配線を得た。

#### 【0091】

密着性の向上は、形成したSiC層の表面処理によっても行なうことができる。

図7 (A)、(B)は、本発明のさらに他の実施例による半導体集積回路装置の多層配線形成工程を示すシリコン基板の断面図である。前述の実施例同様、半導体基板10の表面上に、層間絶縁膜11、下層配線12を形成し、その表面をノベラス社の登録商標ESL3を用いた厚さ約70 nmのSiC層14で覆う。このSiC層14表面をCO<sub>2</sub>プラ



ズマで処理した。図10のCVD装置において、第1ステージS0でCO<sub>2</sub>プラズマ処理を行なった。処理条件は、CO<sub>2</sub>流量5000sccm、圧力4torr、RF電力200W、処理時間5秒であった。このCO<sub>2</sub>プラズマ処理は、SiC層14表面に親水化表面14xを形成すると考えられる。

#### 【0092】

親水化処理したSiC層14表面上に、ノベラス社の登録商標CORALを用いSiOC層15yを厚さ約550nm形成し、さらにその上に厚さ約30nmのSiC層17をノベラス社の登録商標ESL2を用い、ミドルストップとして形成する。SiC層17表面を前述同様のCO<sub>2</sub>プラズマで処理し、親水化表面17xを形成する。この上に、ノベラス社CORALを用いたSiOC層18yを厚さ約370nm成膜する。SiOC層18y表面上に、SiN膜等の反射防止膜ARC1を形成する。

#### 【0093】

その後、前述の実施例同様のホトリソグラフィ、エッチング等を行うことにより、デュアルダマシン用凹部を形成する。

図7(B)に示すように、デュアルダマシン用凹部表面上にTa<sub>2</sub>N層、Cu層をそれぞれ約30nmスパッタリングで形成し、その表面上にCu層をメッキで成膜する。SiOC層18y表面上の不要の配線層をCMP等により除去することにより、デュアルダマシン銅配線19を完成する。銅配線19を覆って、銅拡散防止層として、厚さ70nmのSiC層24をノベラス社のESL3を用いて成膜する。

#### 【0094】

同様の工程を繰り返すことにより、必要層数の配線層を形成できることは前述の実施例同様である。このような構成により、例えば2層目配線層の容量として約180fF/mmを得ることができる。400℃、30分間の熱処理を5回繰り返し、膜剥がれの有無を調べた。膜剥がれは全く見られなかった。

#### 【0095】

多層配線構造において、配線密度の高い下層配線層用の層間絶縁膜としては、比誘電率約2.9～3.1のSiOCに代え、さらに比誘電率の低い有機絶縁膜（例えば比誘電率約2.6の登録商標SiLK）を用いることが望ましい場合もある。

#### 【0096】

図8は、本発明の他の実施例のよる多層配線構造の構成を示す断面図である。シリコン基板100に必要な構造を作成した後、厚さ約1.5μmのPSG層11を成膜し、タングステンプラグ12を埋め込む。

#### 【0097】

Wプラグ12の表面を覆うように、SiC層21を厚さ約30nm堆積し、その上に厚さ約450nmの有機絶縁（ダウケミカル社、登録商標SiLK-J150）層22を成膜する。有機絶縁膜22表面を厚さ約100nmの酸化シリコン層23で覆う。これらの積層により、第1層間絶縁層21、22、23が形成される。

#### 【0098】

第1層間絶縁層に、配線用溝を形成し、銅配線34を埋め込む。銅配線34表面を平坦化した後、その表面を覆うように、厚さ約50nmのSiC層36、厚さ約450nmの有機絶縁（ダウケミカル社、登録商標SiLK-J350）層37、厚さ約100nmの酸化シリコン層38を成膜する。さらに、酸化シリコン層38表面上にSiNのハードマスク層HMを厚さ約50nm成膜する。

#### 【0099】

ホトレジストマスクとハードマスクHMのパターンとを用い、デュアルダマシン用凹部を形成する。デュアルダマシン凹部を形成した後、バリアメタル層、シード層をスパッタリングし、Cu層をメッキで埋め込み、デュアルダマシン用Cu配線29を形成する。なお、デュアルダマシン配線29の表面平坦化のCMPにおいて、ハードマスク層HMは消滅してもよい。

#### 【0100】

デュアルダマシン配線 29 表面を覆うように、厚さ約 70 nm の SiC 層 14 をノベラス社の登録商標 ESL3 を用いて成膜する。SiC 層 14 の上に厚さ約 350 nm の TORAL による SiOC 層 15 を成膜する。さらにその表面上に厚さ約 30 nm の SiC 層 17、厚さ約 550 nm の SiOC 層 (TORAL 層) 18 を同様に成膜する。

#### 【0101】

ホトリソグラフィ、エッチングにより、前述同様のデュアルダマシン用凹部を形成し、銅配線 19 で埋め込む。同様の工程を繰り返すことにより、3 層目配線層の上に層間絶縁膜として SiOC 層を用いた 4 層目配線を形成することができる。必要に応じ、配線層を積層することも可能である。

#### 【0102】

このようにして作成した多層配線に対し、400℃、30 分間の熱処理を 5 回繰り返した。膜剥れは全く見られなかった。

TORAL に代え、他の新規 SiOC を用いることもできる。1 例として、上記構造において SiOC 層 15、18 を SiOC-B で形成した。成膜条件は上述のものである。400℃、30 分間の熱処理を 5 回繰り返した。膜剥がれは全く見られなかった。

#### 【0103】

熱膨張率の大きい有機絶縁層 27 と、比較的熱膨張係数が小さい SiOC 層 15 との境界領域は、大きな熱応力がかかることが想定される。しかしながら、3 層目層間絶縁膜にはクラックは発生しなかった。

#### 【0104】

新規 SiOC 層に代え、CORAL による SiOC 層を用いた場合、同様の熱サイクル試験において SiC 層と CORAL による SiOC 層との界面において剥れが見られた。又、3 層目配線から端を発したと思われるクラックが発生した。

#### 【0105】

多層配線の層数が増加した場合、配線層に応じて種々の層間絶縁膜を用いることができる。

図 9 は、多層配線構造を有する半導体集積回路装置の構成を概略的に示す。シリコン基板 1 の表面上には、シャロートレンチアイソレーションによる素子分離領域 2 が形成され、活性領域表面上にゲート電極 3 が形成され、MOS トランジスタ構造が作成される。ゲート電極 3 を埋め込むように、PSG 層 4 が成膜され、W プラグ 5 が埋め込まれる。さらにその表面に酸化シリコン層 6 が成膜され、ビア導電体 7 が埋め込まれる。

#### 【0106】

酸化シリコン層 6 の上に、有機絶縁膜による第 1 層間絶縁膜 IL1 が成膜され、銅配線 W1 が埋め込まれる。その上に第 2 層間絶縁膜 IL2、第 3 層間絶縁膜 IL3、第 4 層間絶縁膜 IL4 が同様に有機絶縁膜を用いて形成される。各層間絶縁膜には、銅配線 W2、W3、W4 が埋め込まれる。

#### 【0107】

第 4 配線層の上に、SiOC 層を用いた層間絶縁膜 IL5 が形成され、銅配線 W5 が埋め込まれる。第 5 層間絶縁膜 IL5 の上には、同様の構成の第 6 層間絶縁膜 IL6、第 7 層間絶縁膜 IL7、第 8 層間絶縁膜 IL8 が順次積層され、各層間絶縁膜には銅配線 W6、W7、W8 が埋め込まれる。

#### 【0108】

第 8 配線 W8 の上には、酸化シリコンによる層間絶縁膜 IL9 が堆積され、銅配線 W9 が埋め込まれる。さらにその上に、酸化シリコンによる層間絶縁膜 IL10、銅配線 W10 が形成され、酸化シリコンによる層間絶縁膜 IL11a で覆われる。層間絶縁膜 IL11a にビア導電体が埋め込まれ、層間絶縁膜 IL11b で覆われる。パッド用開口を形成し、層間絶縁膜 IL11a に埋め込まれたビア導電体の上に、Al によるパッド PD (および最上配線) が形成される。パッド PD 上には、保護層 PS が形成される。

#### 【0109】

この多層配線構造においては、配線間隔の最も狭い第 1～第 4 配線には層間絶縁膜とし

て有機絶縁膜が用いられ、その上の第5～第8配線層に対しては層間絶縁膜としてSiOC層が用いられ、さらにその上の第9～第11層間絶縁膜には酸化シリコン層が用いられる。配線間隔の変化に応じ、適切な層間絶縁膜を選択することにより、信頼性が高く、高性能の多層配線を形成することができる。

【0110】

以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、多層配線構造は半導体集積回路装置に限定されるものではない。配線層の層数は任意に選択できる。配線材料としてCu以外の材料を用いることも可能である。より高い比誘電率が許される場合には、約3.1以上の比誘電率を有するTOTAL層を用いることも可能である。その他種々の変更、改良、組合わせが可能なことは当業者にとって自明であろう。以下、本発明の特徴を付記する。

【0111】

(付記1) (1) 水素を含み、炭素含有量が約18at%以上であり、比誘電率が約3.1以下であるシリコンオキシカーバイド。

(付記2) (2) 前記炭素含有量が約25at%以下である付記1記載のシリコンオキシカーバイド。

【0112】

(付記3) ソースガスとして、テトラメチルシクロテトラシロキサンを用いた付記1記載のシリコンオキシカーバイド。

(付記4) (3) 水素含有量が30at%以下であり、比誘電率が約3.1以下であるシリコンオキシカーバイド。

【0113】

(付記5) 前記水素含有量が28at%以下である付記4記載のシリコンオキシカーバイド。

(付記6) (4) 下地を準備する工程と、

ソースガスとして、テトラメチルシクロテトラシロキサン、炭酸ガス、炭酸ガスの流量に対して3%以下の流量の酸素を用い、気相成長により、前記下地上にシリコンオキシカーバイド層を成長する工程と、  
を含むシリコンオキシカーバイド層を成長する方法。

【0114】

(付記7) (5) 前記酸素が0%である付記6記載のシリコンオキシカーバイド層を成長する方法。

(付記8) 前記気相成長が、4torrより低い圧力で行われる付記6記載のシリコンオキシカーバイド層を成長する方法。

【0115】

(付記9) さらに、前記シリコンオキシカーバイド層の成長に続いて、CO<sub>2</sub>プラズマ処理する工程を含む付記8記載のシリコンオキシカーバイド層を成長する方法。

(付記10) 前記気相成長が、4torrより高い圧力で行われる付記6記載のシリコンオキシカーバイド層を成長する方法。

【0116】

(付記11) 前記気相成長が、プラズマ促進気相成長である付記6記載のシリコンオキシカーバイド層を成長する方法。

(付記12) 半導体基板と、半導体基板上方に形成された銅配線と、銅配線を覆うシリコンカーバイド層と、シリコンカーバイド層を覆い、水素を含み、炭素含有量が約18at%以上であり、比誘電率が約3.1以下である第1のシリコンオキシカーバイド層とを有する半導体装置。

【0117】

(付記13) 前記第1のシリコンオキシカーバイド層の炭素含有量が25at%以下である付記12記載の半導体装置。

(付記14) さらに、前記第1のシリコンオキシカーバイド層上に接して形成され

、炭素含有量が第1のシリコンオキシカーバイド層より1 a t %以上低い第2のシリコンオキシカーバイド層を有する付記12記載の半導体装置。

【0118】

(付記15) さらに、前記第1のシリコンオキシカーバイド層上に接して形成され、酸化シリコンより低い比誘電率を有する低誘電率絶縁層を有する付記12記載の半導体装置。

【0119】

(付記16) 半導体基板と、  
半導体基板上方に形成された銅配線と、  
銅配線を覆うシリコンカーバイド層と、シリコンカーバイド層を覆い、水素を含み、水素含有量が30 a t %以下であり、比誘電率が約3.1以下である第1のシリコンオキシカーバイド層と、  
を有する半導体装置。

【0120】

(付記17) 前記水素含有量が、28 a t %以下である付記16記載の半導体装置。

(付記18) さらに、前記第1のシリコンオキシカーバイド層上に接して形成され、水素含有量が第1のシリコンオキシカーバイド層より2 a t %以上高い第2のシリコンオキシカーバイド層を有する付記16記載の半導体装置。

【0121】

(付記19) さらに、前記第1のシリコンオキシカーバイド層上に接して形成され、酸化シリコンより低い比誘電率を有する低誘電率絶縁層を有する付記16記載の半導体装置。

【0122】

(付記20) (6) 半導体基板と、  
半導体基板上方に形成された銅配線と、  
銅配線を覆うシリコンカーバイド層と、シリコンカーバイド層を覆い、水素を含み、炭素含有量が17 a t %以上、または水素含有量が30 a t %以下であり、比誘電率が約3.1以下である第1のシリコンオキシカーバイド層と、  
を有する半導体装置。

【0123】

(付記21) さらに、前記第1のシリコンオキシカーバイド層上に接して形成され、第1のシリコンオキシカーバイド層と比べ、炭素含有量が2 a t %以上低いか、水素含有量が2 a t %以上高い第2のシリコンオキシカーバイド層を有する付記20記載の半導体装置。

【0124】

(付記22) さらに、前記第1のシリコンオキシカーバイド層上に接して形成され、酸化シリコンより低い比誘電率を有する低誘電率絶縁層を有する付記20記載の半導体装置。

【0125】

(付記23) (7) 半導体基板と、半導体基板上方に形成された銅配線と、銅配線を覆うシリコンカーバイド層とを有する下地構造を準備する工程と、

前記下地構造上に、ソースガスとして、テトラメチルシクロテトラシロキサン、炭酸ガス、炭酸ガスの流量に対して3%以下の流量の酸素を用い、気相成長でシリコンオキシカーバイド層を成長する工程と、  
を含む半導体装置の製造方法。

N (付記24) (8) 前記酸素の流量が0%である付記23記載の半導体装置の製造方法。

N (付記25) (9) 前記シリコンオキシカーバイド層を成長する工程の後、続いてCO<sub>2</sub> プラズマで表面を軽く酸化する工程を含む付記23記載の半導体装置の製造方法

## 【0126】

(付記26) さらに、前記シリコンオキシカーバイド層を含む絶縁層に凹部を形成し、配線を埋め込む工程を含む付記23記載の半導体装置の製造方法。

(付記27) 半導体基板と、半導体基板上方に形成された銅配線と、銅配線を覆うシリコンカーバイド層とを有する下地構造を準備する工程と、

前記下地構造のシリコンカーバイド層表面を、 $O_2$ より分子量が大きく、酸素を含む弱酸化性ガスのプラズマで親水化处理する工程と、

親水化处理したシリコンカーバイド層表面上に、酸化シリコンより比誘電率の小さい低誘電率絶縁層を形成する工程と、  
を含む半導体装置の製造方法。

## 【0127】

(付記28) 前記プラズマで親水化处理する工程が、前記下地構造をプラズマのダウンフローに曝す工程である付記27記載の半導体装置の製造方法。

(付記29) 前記プラズマで処理する工程が、前記低誘電率絶縁層を形成する工程と同一チャンバ内で行われる付記27記載の半導体装置の製造方法。

## 【0128】

(付記30) 前記弱酸化性ガスが $CO_2$ である付記27記載の半導体装置の製造方法。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0129】

【図1】本発明等が行った実験を説明するための表及びグラフである。

【図2】本発明等が行った実験を説明するための表及びグラフである。

【図3】作成した $SiOC$ 層の密着性を調べるスタッドプル試験の結果を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例による半導体集積回路装置の多層配線構造を製造する工程を説明する半導体基板の断面図である。

【図5】本発明の実施例による半導体集積回路装置の多層配線構造を製造する工程を説明する半導体基板の断面図である。

【図6】本発明の他の実施例による多層配線作成工程を説明するための半導体基板の断面図である。

【図7】本発明のさらに他の実施例による多層配線構造の製造工程を説明するための半導体基板の断面図である。

【図8】本発明の他の実施例による多層配線構造の製造工程を説明するための半導体基板の断面図である。

【図9】多層配線構造を有する半導体集積回路装置の構成を概略的に示す断面図である。

【図10】プラズマCVD装置の構成を概略的に示す斜視図である。

【図11】サンプルの成膜条件と測定結果を示す表である。

【図12】選ばれたサンプルの組成を示す表である。

【図13】選ばれたサンプルの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

## 【符号の説明】

## 【0130】

11 PSG層

12 下層配線

14、17  $SiC$ 層

15、18  $SiOC$  (TORAL) 層

ARC 反射防止膜

PR ホトレジスト

19 デュアルダマシン配線

2 1 S i C 層  
2 2 有機絶縁層  
2 3 酸化シリコン層  
2 4 S i C 層  
2 5 S i O C 層  
2 7 S i C 層  
2 8 S i O C 層  
2 9 デュアルダマシン配線  
3 4 有機絶縁層  
3 6 S i C 層  
3 7 有機絶縁層  
3 8 酸化シリコン層  
1 0 0 半導体基板  
I L 層間絶縁膜  
W 配線  
H M ハードマスク (S i N 層)  
P D パッド

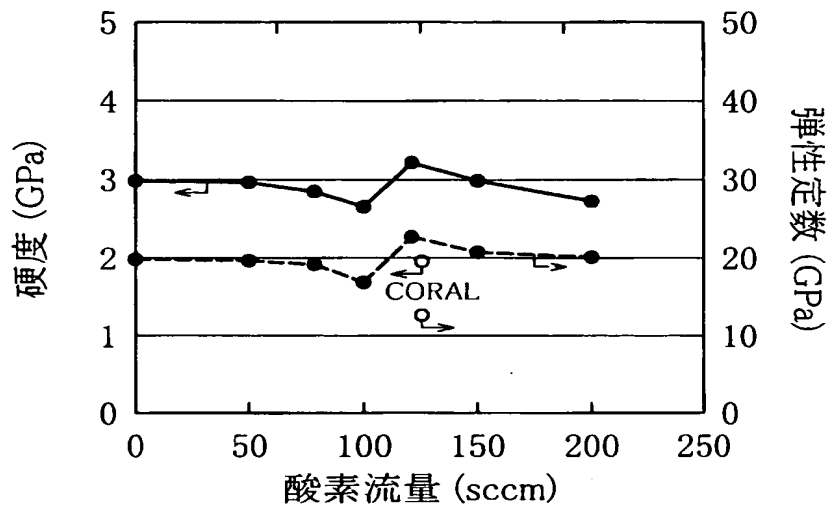
【書類名】 図面

【図 1】

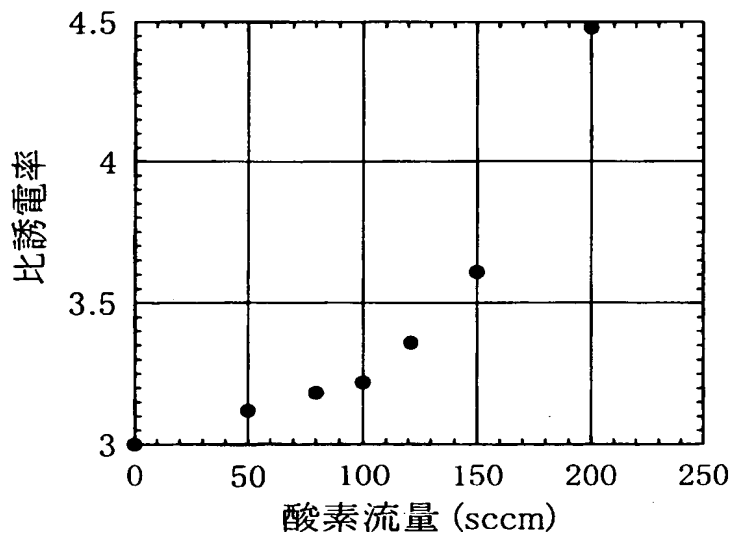
(A)

パラメータ		CORAL	TORAL
ソース ガス (sccm)	TMCTS	5.0	1.0
	O <sub>2</sub>	250	0~200
	CO <sub>2</sub>	5000	
パワー (w)	HF	600	300
	LF	400	200
圧力 (torr)		4	

(B)



(C)

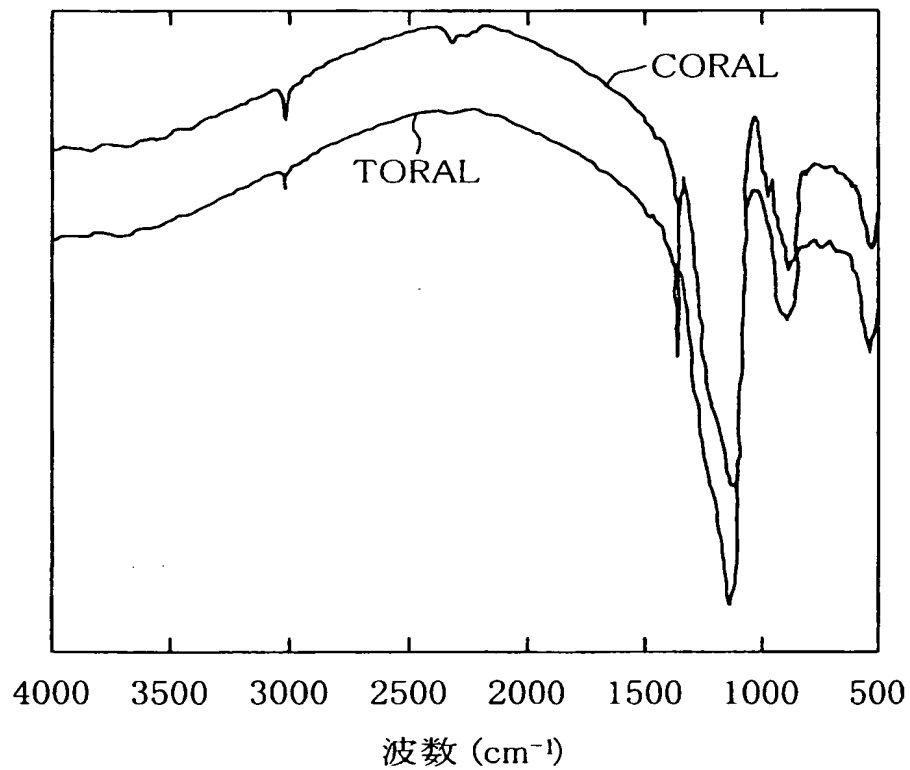


【図2】

(A)

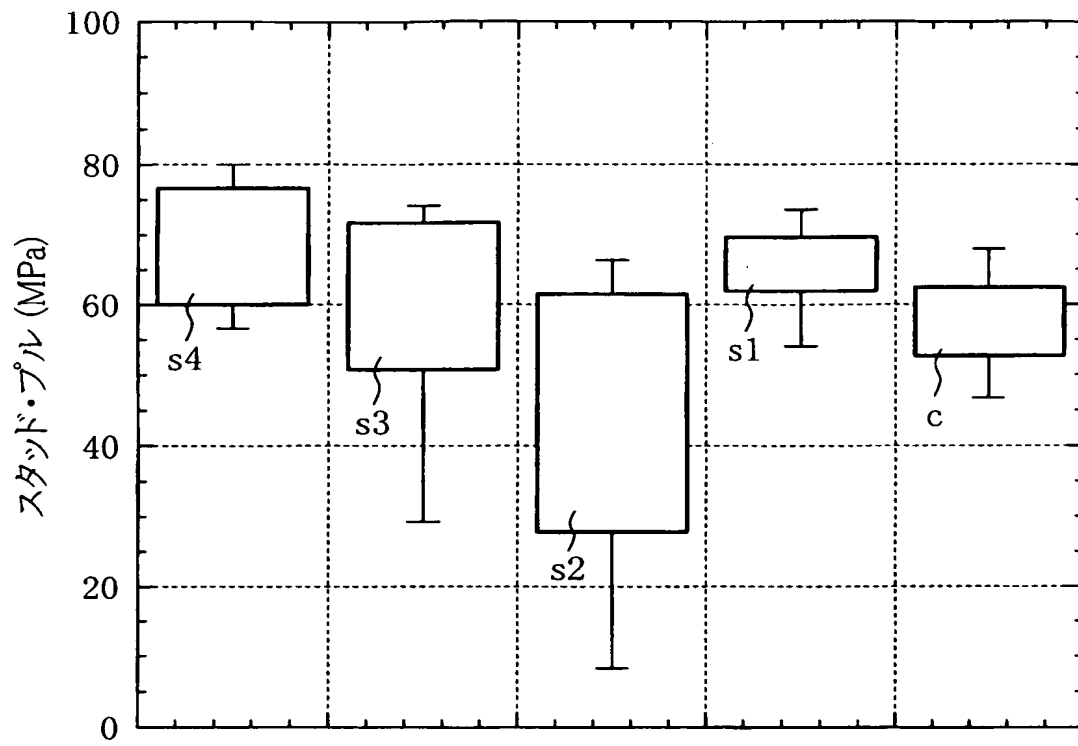
膜種		組成 (at %)			
		H	C	O	Si
ESL3(SiC)		39.0	19.7	20.3	21.0
CORAL		32.0	16.1	33.7	18.2
TORAL	150	11	15	48	26
	50	20	18	35	27
	0	20	21	35	24

(B)



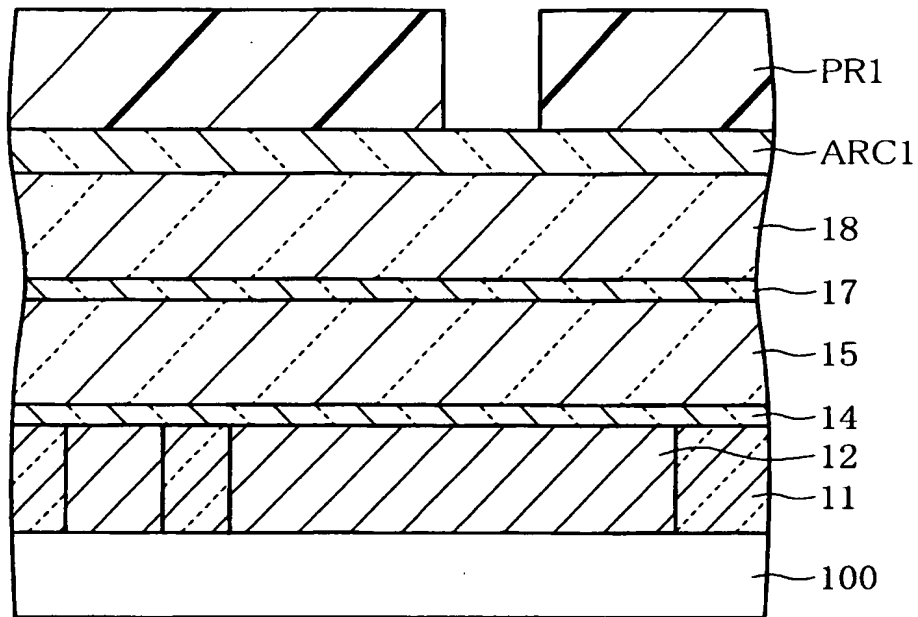


【図 3】

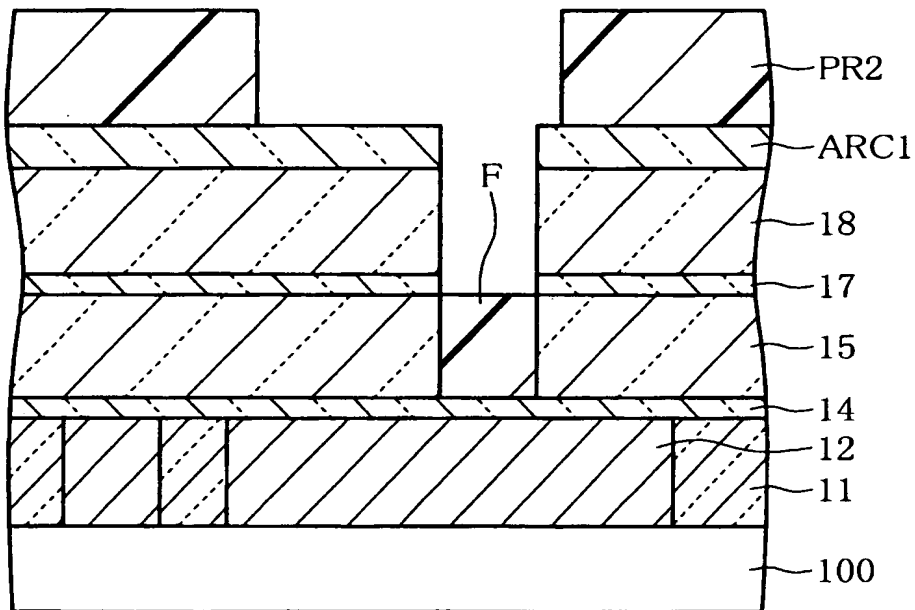


【図4】

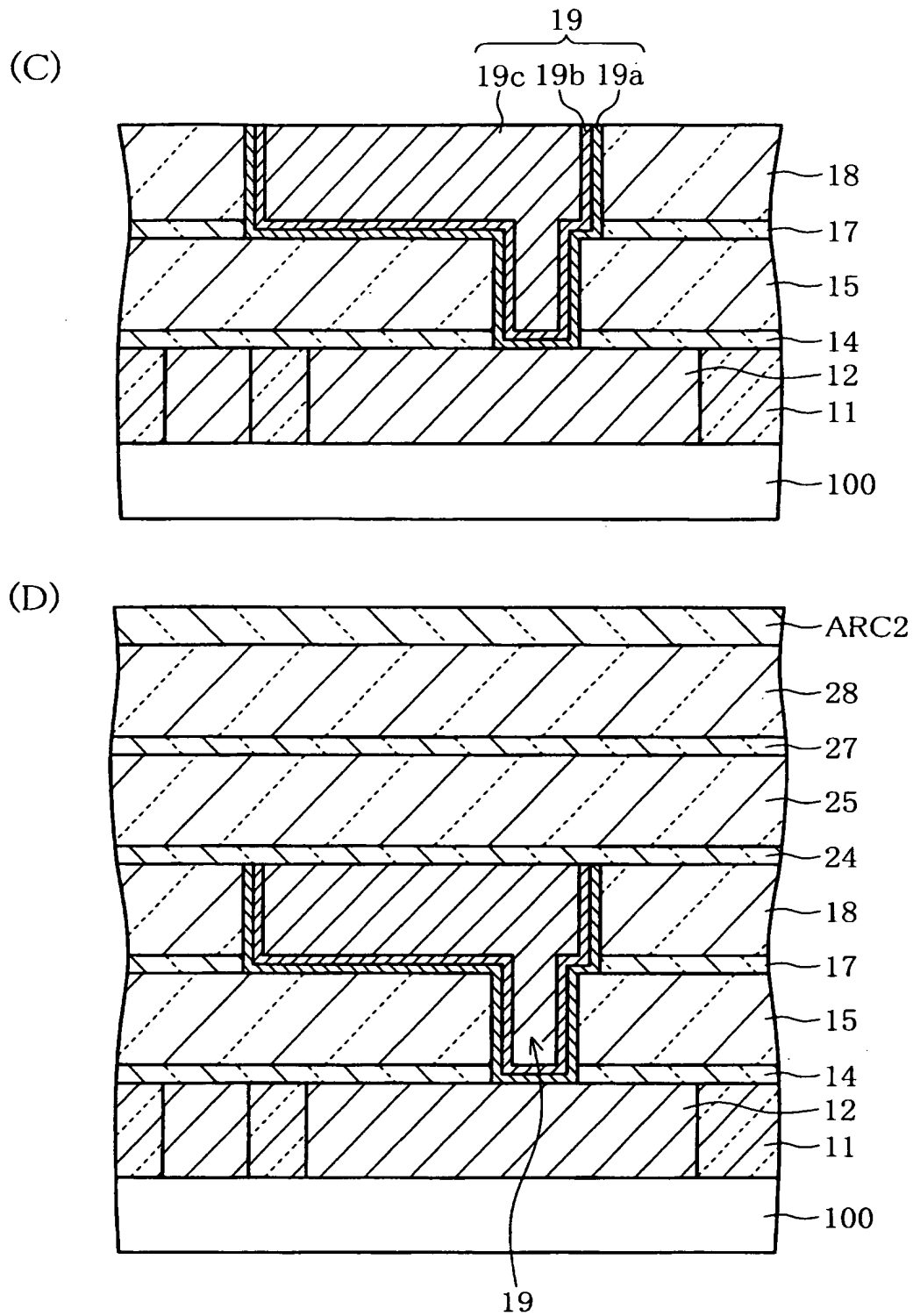
(A)



(B)

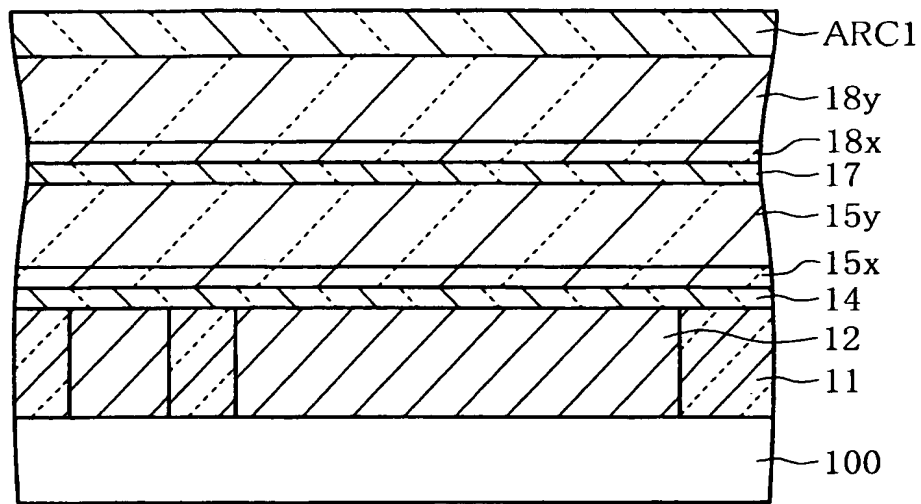


【図 5】

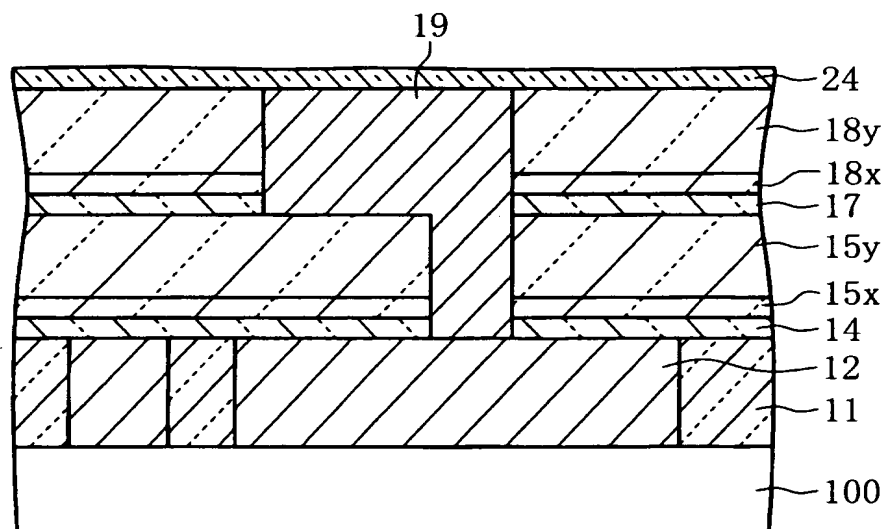


【図 6】

(A)

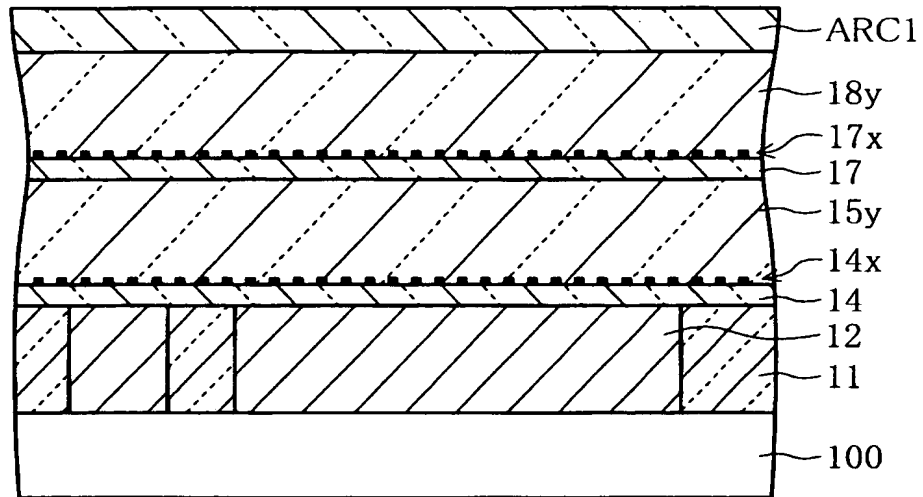


(B)

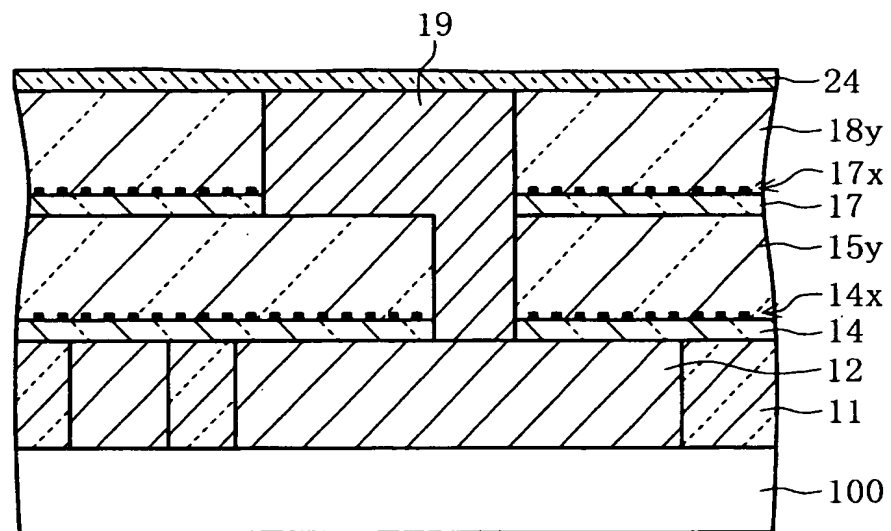


【図 7】

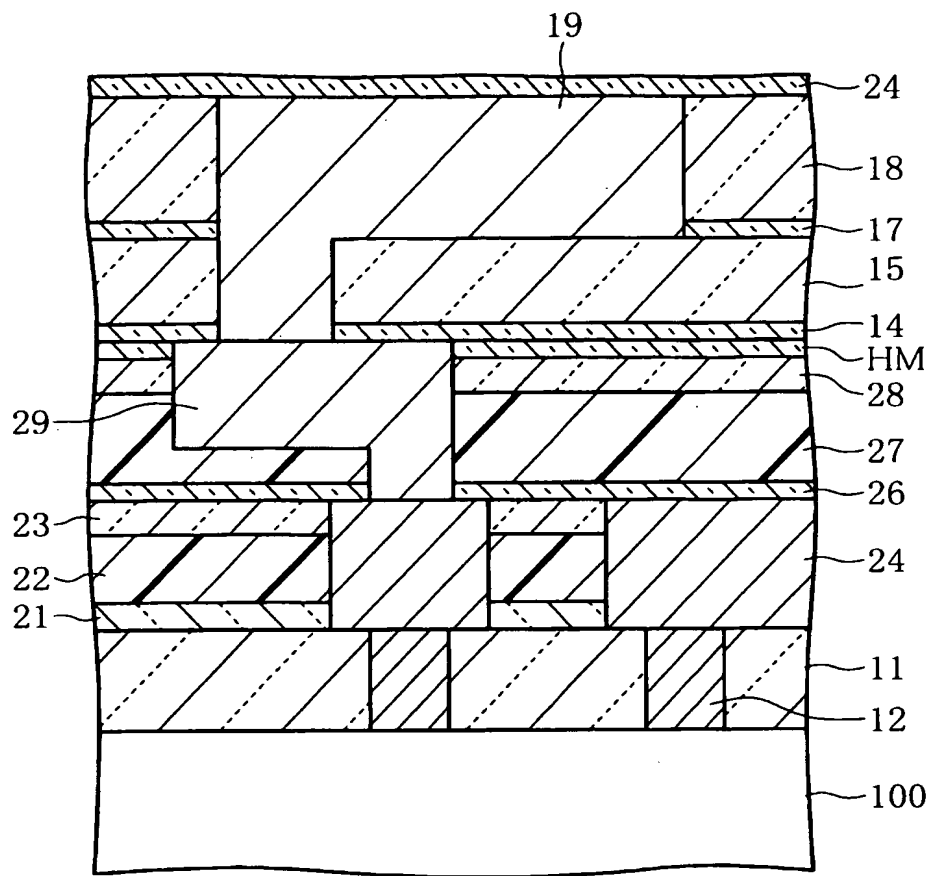
(A)



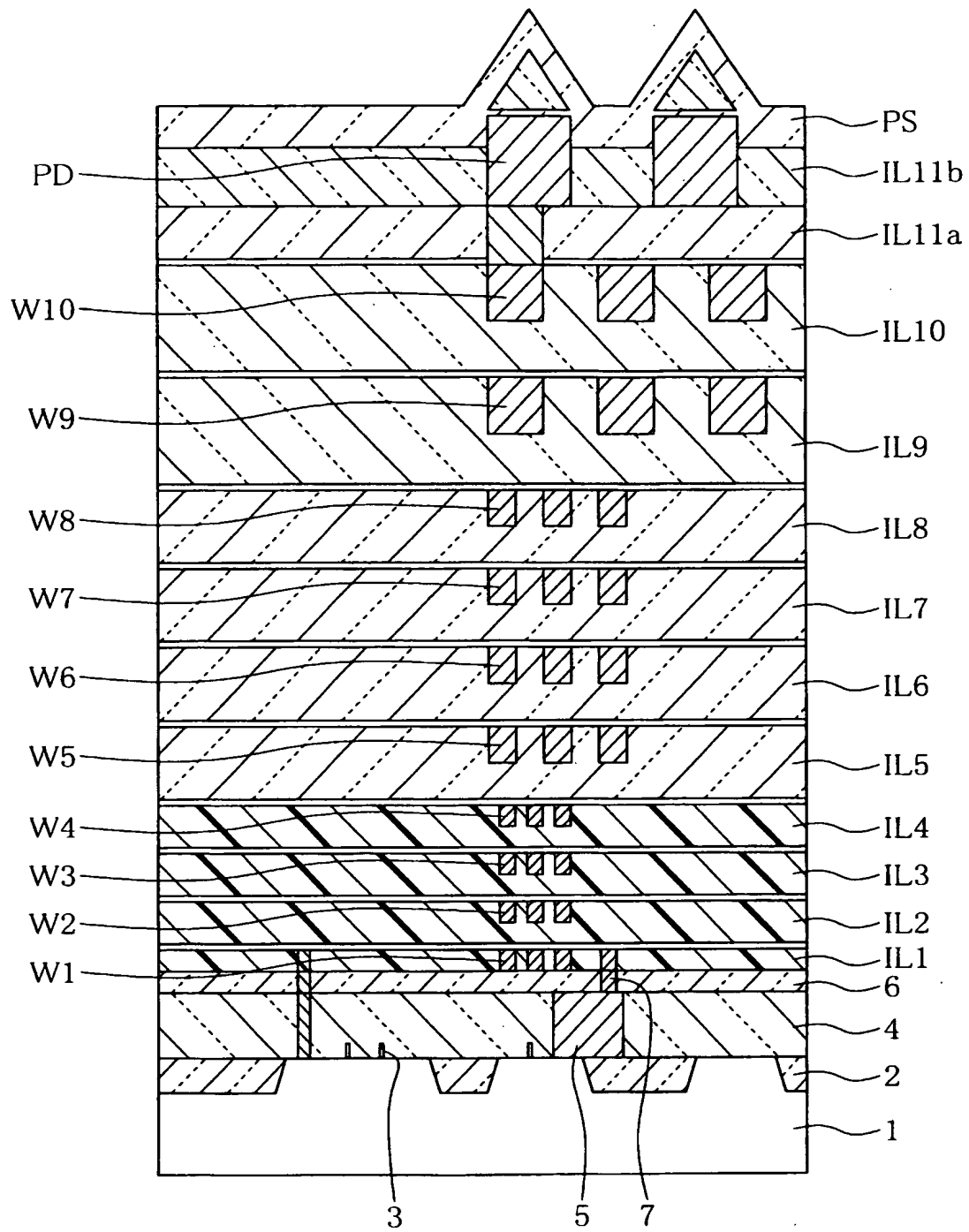
(B)



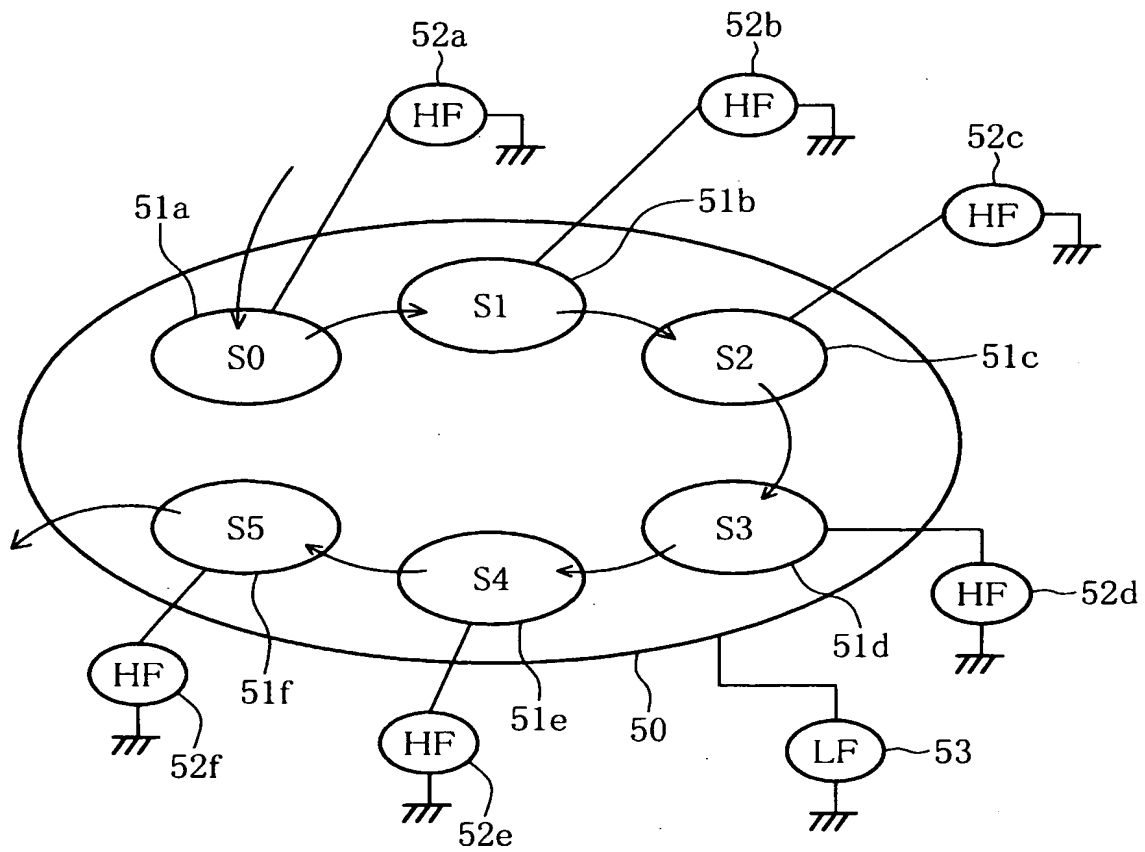
【図 8】



【図 9】



【図 10】





【図 1 1】

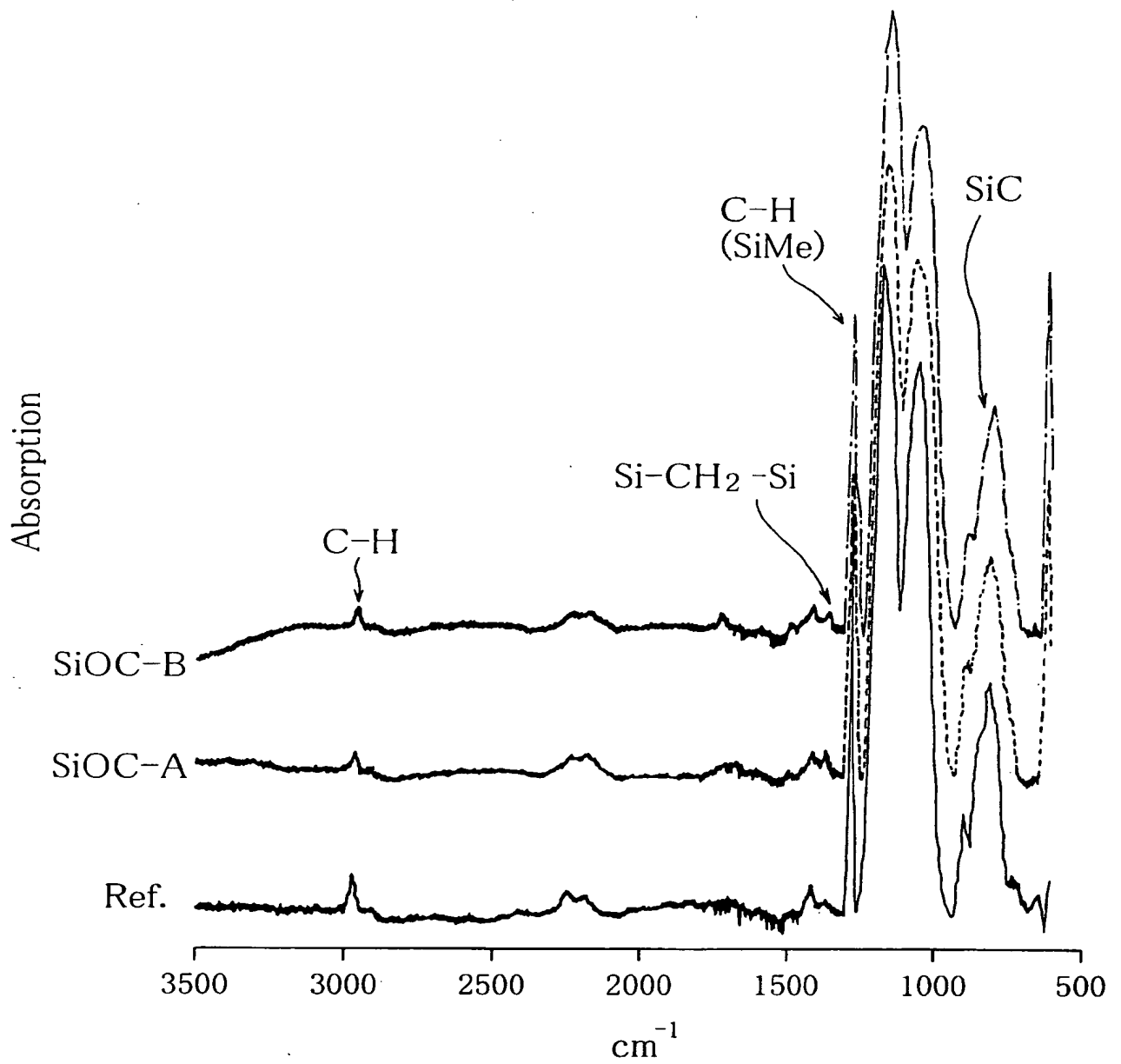
ソースガス: TMCTS:1ml/min、CO2:5000sccm

サンプル No.	圧力 (torr)	HF(W)	LF(W)	堆積速度 (nm/min)	膜厚の 不均一 (%)	屈折率	硬度(G Pa)	ヤング 率(Gpa)	比誘電率
1	4.0	300	200	363	13.48	1.446			
2	3.7	300	200	333	7.11	1.452			
3	3.5	300	200	312	5.01	1.456	4.0	23.6	3.0
4	3.0	300	200	270	4.69	1.470			
5	3.5	400	270	425	3.21	1.459			
6	3.5	450	300	402	2.99	1.461	3.5	24.7	3.2
7	3.5	500	330	516	3.27	1.457			
8	3.5	550	370	559	3.29	1.459			
9	3.5	600	400	605	2.09	1.459	4.4	30.1	3.3
10	3.5	400	200	454	3.39	1.453			
11	3.5	450	200	367	4.76	1.451			
12	3.5	500	200	368	4.64	1.451			
13	3.5	550	200	377	2.78	1.450			
14	3.5	600	200	385	2.86	1.448	3.6	23.4	3.2
15	4.0	300	200	370	8.33	1.450			
16	4.0	600	0	89	6.09	1.404			
17	4.0	600	200	380	3.51	1.437			
18	4.0	600	400	669	1.80	1.462			
19	4.5	600	200	552	9.58	1.427			
20	4.5	800	200	649	3.69	1.424	2.0	17.3	2.85
21	4.5	900	200	666	3.96	1.422			
22	4.5	900	300	780	2.95	1.433			
23	5.0	1100	200	702	4.55	1.420			
24	5.0	1200	200	793	4.76	1.417			

【図 1 2】

フィルム	組成(at%)				比誘電率
	水素	炭素	酸素	シリコン	
SiOC-A	20	21	35	24	3.0
SiOC-A:POX	25	18	35	22	3.1
SiOC-B	27	18	34	21	2.85
CORAL	32	16	34	18	2.9

【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多層配線の層間絶縁層の膜剥れや、クラックを防止する。

【解決手段】 半導体装置の製造方法は、銅配線を覆うシリコンカーバイド層を有する下地構造を準備する工程と、前記下地構造上に、ソースガスとして、テトラメチルシクロテトラシロキサン、炭酸ガス、炭酸ガスの流量に対して3%以下の流量の酸素を用い、気相成長でシリコンオキシカーバイドを成長する工程と、を含む。他の半導体装置の製造方法は、銅配線を覆うシリコンカーバイド層を有する下地構造を準備する工程と、前記下地構造のシリコンカーバイド層表面を、 $O_2$ より分子量が大きく、酸素を含む弱酸化性ガスのプラズマで親水化处理する工程と、親水化处理したシリコンカーバイド層表面上に、酸化シリコンより比誘電率の小さい低誘電率絶縁層を形成する工程と、を含む。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 6 0 1 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 2 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 3 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

富士通株式会社